

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010

REMARKS

**Reconsideration And Allowance
Are Respectfully Requested.**

Claims 1-5, 8-12 and 18 are currently pending. Claims 1, 4, 5, 8, 10 and 11 have been amended. Claims 6, 7, 13-17 and 19 have been cancelled. No new claims have been added. The present amendment is believed to neither raise new issues nor require undue consideration. As such, Applicant respectfully requests that the amendment be entered and considered.

In response to the final Office Action, applicant has amended claims 1 and 5 to overcome the outstanding refusals under 35 U.S.C. §103 and §112. Claim 17 has been cancelled. No new matter has been inserted into the amended claims.

Claim 1 has been amended as follows:

- The passage "plate stacks for the production of" at the beginning of claim 1 had been removed, so that this claim now reads "A method for manufacturing at least one plate stack for the production of coolers or cooler elements...."
- The metal has been specified to be copper.
- The joining temperature (TF) has been specified by the range 1065°C to 1082°C according section [0026] of the specification.
- The joining or bonding process has been specified by direct-copper-bonding, which is performed at an atmospheric pressure, but must be performed at the atmospheric or normal pressure in a gas atmosphere containing some oxygen.

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010

Direct-Copper-Bonding or DCB-process or DCB-bonding is a method known in the art (see for example US 3,744,120 or DE 23 19 854 – copies enclosed [Exhibit A]) by which copper plates are oxidized for applying thin copper oxide layers on the surface sides of the copper plates and, after that, the oxidized copper plates are put one above the other and then heated to a bonding or joining temperature in the range between 1065°C and 1082°C.

This bonding temperature is lower than the melting point of copper, but equal to the melting point of a eutectic formed by the copper oxide and the copper neighboring the copper oxide layer, so that a continuous bonding of the copper plates along their complete surface sides is obtained on which the copper plates abut one another during bonding process.

Although this direct-copper-bonding process provides for a mechanically strong bond with good heat transfer characteristics, there is a major problem, because bubbles or lacks may occur in the transition between the copper plates. These bubbles or lacks are caused by oxygen which is released from the copper oxide during the bonding process and this disturbs the heat transfer characteristics, that is, the quality of the resulting product (cooler). Furthermore, the bubbles or lacks form cavities in which moisture or a cooling liquid (normally water) of the cooler may accumulate with the danger of corrosion of the copper plates.

For this reason, the invention proposes and claims, that the coolers, or the bonded plate stacks forming the coolers, are subjected to the post-treatment (HIP treatment) set forth in

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010

claim 1 after the bonding process had been completed, so that bubbles in the transitions between the copper plates are removed.

It should be noted, that US 2,776,681 (Gaddis), used as a combination reference, does not actually teach this direct-copper-bonding-process using copper plates with copper oxide layers, but teaches a process by which a copper to copper bonding is obtained using a paste including copper oxide. The direct copper bonding process does not use such a paste, but the copper plates itself are oxidized in their surface sides.

In view of the clarifications above and amendments to the claims, it is requested that the rejections currently outstanding be withdrawn.

Regarding the art cited by the PTO

As far as claim 1 is concerned, the Examiner has rejected prior claim 1 over the disclosure of EP 1136782 A1 (Matsumoto) in view of US 3,904,101 (Beltran).

Matsumoto teaches a method for manufacturing plate stacks for the production of coolers, cooler elements or heat sinks by the manufacture of plates or boards from metal, by stacking the plates to form a plate stack and by joining the plates with application of heat at a joining temperature and at atmospheric pressure. However, this art does not teach or suggest the bonding to be performed by direct-copper-bonding-process, but a bonding using brazing

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010

material or solder (see column 3, paragraph 12). This document does not teach the required post-treatment of the plate stack as now set forth in claim 1 of this application.

As far as Beltran is concerned, this document teaches bonding of a metallic sheet cladding to a metallic substrate. In detail, this bonding is performed in two bonding steps.

In a first bonding step, the space between the cladding and the substrate is evacuated and during evacuating a bonding of the cladding sheet and the substrate is performed by brazing only along the seams between the cladding sheet and the substrate, in order to get a provisional bonding between the cladding and the substrate and to form a closed evacuated cavity or evacuated envelope in between the cladding sheet and the substrate. In a second step, a diffusion bonding performed in a hot-gas isostatic pressure atmosphere at a temperature of 2150°F and 15 KSI using a bonding material in form of a powdered medium such as oxides, carbides, nitrides, etc.

Beltran does not teach either a method for manufacturing coolers, cooler elements or heat sinks, or the bonding of copper plates by a direct copper bonding process. In addition, it does not teach or suggest a post-treatment of the bonded plate stack after the bonding process had been completed. Further, there is no discussion or suggestion of a post-treatment of the bonded plate stack at a post-treatment temperature lower than the joining temperature. Again, Beltran teach that the real bonding of the cladding sheet and the substrate is performed at the

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010

hot gas isostatic pressure of a temperature about 2150°F, and that there is no post-treatment at a post-treatment temperature lower than the bonding temperature.

Furthermore, Matsumoto nor Beltran teach, that it is necessary to improve the quality of coolers or cooler elements manufactured by the method claimed in claim 1 of this application or by the post-treatment step also claimed in claim 1, in order to avoid specific problems (bubbles or lacks) in the transitions between the copper plates which are problems only caused by the direct-copper-boding process itself and which impair especially the quality of coolers or heat sinks. Therefore, the problem that the current application is addressing is one that only occurs due to a direct copper bonding process that is neither contemplated by Matsumoto or Beltran and therefore a solution to something Matsumoto and Beltran are not concerned with cannot be taught.

As far as claims 2 – 5 are concerned, the Examiner refers to Beltran column 2, lines 66 – column 4, lines 5.

It is evident that this passage does also not refer to a method for manufacturing coolers comprising a plate stack, or to the bonding of plates of copper by direct copper bonding, nor to the post-treatment of the completed plate stack or cooler as contemplated by the current invention and claimed in claim 1.

It is also evident, that the passage the Examiner had referred to teaches the provisional bonding of the cladding sheet to the substrate by vacuum brazing (direct-copper-bonding

cannot performed in vacuum, but must be performed at an atmospheric or normal pressure in a gas atmosphere containing some oxygen) along the seams between the cladding sheet and the substrate, in order to form an evacuated envelope between the cladding sheet and the substrate, and that the bonding is completed in a second step with the hot gas isostatic pressure.

Beltran does not teach or suggest a post-treatment at a gas pressure between 200 and 2000 bar and with a post-treatment temperature approximately 95 - 99 % of the bonding temperature (DCB-bonding temperature), as there is no post-treatment step disclosed by the US 3,904,101.

As far as claim 8 is concerned, the Examiner again refers to Beltran (column 3, lines 12 - 40 in item 14 of the Office Action).

Claim 8 teaches that the inert gas atmosphere of argon or nitrogen used during the HIP post-treatment includes some oxygen with the amount of oxygen being about 300% of an oxygen content corresponding to an equilibrium oxygen partial pressure at the post-treatment temperature (TB). This means that the oxygen content of the gas atmosphere during HIP post-treatment must be higher than the equilibrium oxygen partial pressure at the post-treatment temperature, in order to avoid that the bonding of the copper plates is destroyed during HIP post-treatment.

There is no teaching about HIP post-treatment of the finished cooler or the specific oxygen amount of claim 8 during such a post-treatment. Claim 8 cannot be obvious from

Application No. 10/589,698
Amendment dated December 2, 2010
Reply to Final Office Action of September 14, 2010


Matsumoto and/or Beltran, as these publications do not teach DCB-bonding which causes the problem that is addressed by the invention.

In view of the clarifications to Claims 1-5, 8-12 and 18, reconsideration of the outstanding rejections is requested.

If it is felt that an interview would expedite prosecution of this application, please do not hesitate to contact Applicant's representative at the below number.

It is believed that this case is now in condition for allowance and reconsideration thereof and early issuance is respectfully requested.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stewart L. Gitler", written in a cursive style.

Stewart L. Gitler
Registration No. 31,256

Welsh Flaxman & Gitler LLC
2000 Duke Street, Suite 100
Alexandria, VA 22314
703.920.1122

EXHIBIT A

[54] **DIRECT BONDING OF METALS WITH A METAL-GAS EUTECTIC**

[75] Inventors: **James F. Burgess; Constantine A. Neugebauer**, both of Schenectady, N.Y.

[73] Assignee: **General Electric Company**, Schenectady, N.Y.

[22] Filed: **Apr. 20, 1972**

[21] Appl. No.: **245,890**

[52] U.S. Cl. **29/494, 148/6.31**

[51] Int. Cl. **B23k 31/02, B23k 35/38**

[58] Field of Search. **29/494; 148/6.31; 117/107.2**

[56] **References Cited**

UNITED STATES PATENTS

2,351,798	6/1944	Alexander.....	29/494 UX
2,491,284	12/1949	Sears.....	29/494 UX
2,898,230	8/1959	Bulloff.....	117/107.2 X
3,069,765	12/1962	Simpelaar.....	29/494 X
3,114,970	12/1963	Whitacre.....	117/107.2 R X
3,321,828	5/1967	Miller.....	29/494 X
3,667,110	6/1972	Gwyn, Jr.....	29/494
3,673,678	7/1972	Moreau et al.	29/494

3,686,746 8/1972 Gwyn, Jr..... 29/494 X

OTHER PUBLICATIONS

Wilson, R. W., "Chemical Vapor Deposition Welding Below the Recrystallization Temperatures," Welding Journal Research Supplement, August, 1968, pp. 345-s to 354-s.

Primary Examiner—J. Spencer Overholser

Assistant Examiner—Ronald J. Shore

Attorney—James F. Ahern et al.

[57] **ABSTRACT**

A method is described for direct bonding of metallic members to other metallic members with a metal-gas eutectic. The method comprises placing a metal member such as copper, for example, in contact with another metal member, such as nickel, for example, heating the metal members to a temperature slightly below the melting point of the lower melting point metal, e.g., approximately 1,072°C. for copper, the heating being performed in a reactive atmosphere, such as an oxidizing atmosphere, for a sufficient time to create a metal-gas eutectic melt which, upon cooling, bonds the metal members together. Various metals and reactive gases are described for direct bonding.

6 Claims, 3 Drawing Figures

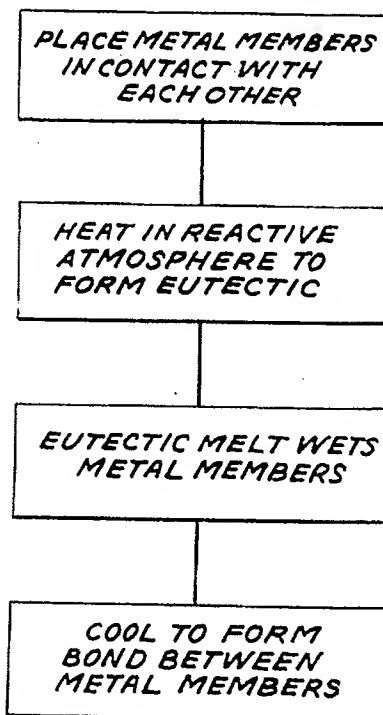


Fig. 1.

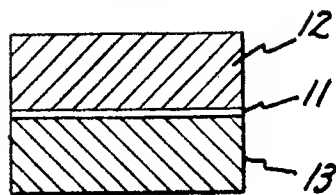


Fig. 2.

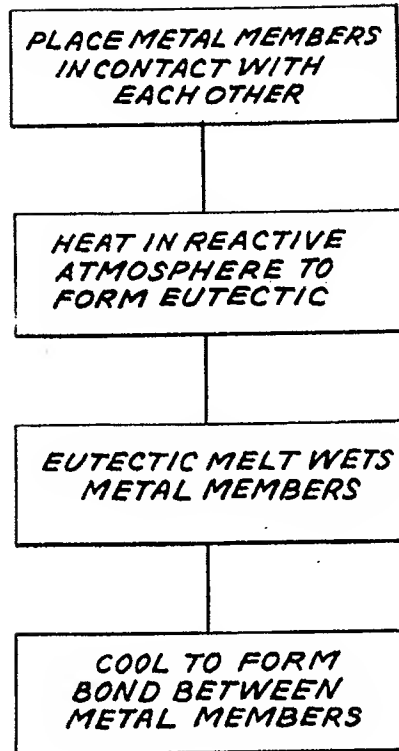
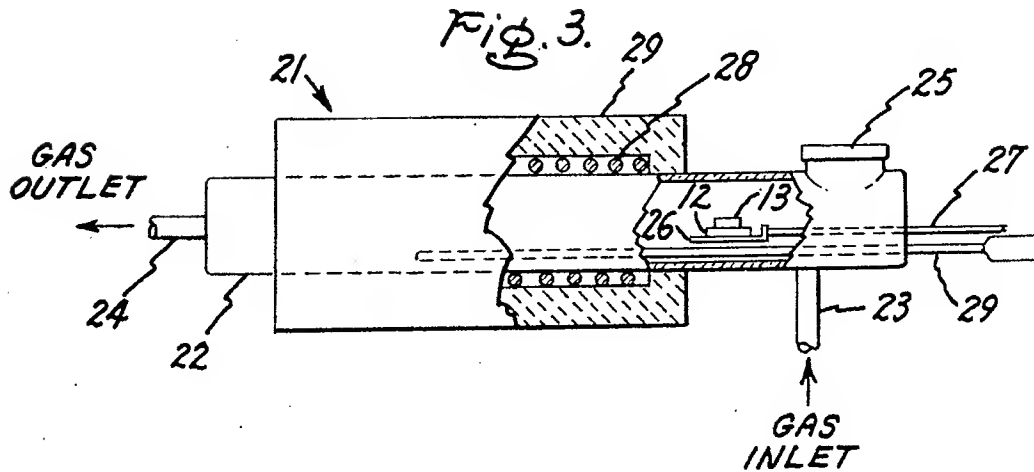


Fig. 3.



DIRECT BONDING OF METALS WITH A METAL-GAS EUTECTIC

The present invention relates to improved bonds and methods of directly bonding two or more metallic members together. This application relates to our concurrently filed application Ser. No. 245,889 of common assignee. The entire disclosure of which is incorporated herein by reference thereto.

The formation of bonds between metallic members is achieved in various ways. For example, certain metals can be bonded together with the use of solders. Other metals are bonded together by welds, such as arc welds or spot welds. Where certain metals can not be directly bonded to each other, generally intermediate metallic members are used to form the bond. The need for simple methods of forming bonds between similar and dissimilar metals still exists. For example, in the fabrication of semiconductor integrated circuits, tenacious bonds between various metals are required. In addition, it is desirable to provide low ohmic contact between such metals. The foregoing methods are frequently not compatible with integrated circuit fabrication and even if compatible are frequently economically unacceptable. Accordingly, a need for a simple and economically acceptable method of forming bonds between metallic members is still desired.

It is therefore an object of this invention to provide a method of forming bonds between metallic members with a metal-gas eutectic composition.

It is yet another object of this invention to provide a method of bonding metallic members together without the use of intermediate metal layers.

Another object of this invention is to provide a method of bonding metallic members together in a simple heating step without the need for intermediate flux.

Yet another object of this invention is to provide a tenacious bond and a method of forming this bond between metallic members which bond exhibits low ohmic resistance and is compatible with the fabrication of semiconductor integrated circuit modules.

Briefly, our invention relates to bonds and methods of bonding together metallic members by placing at least two metallic members in contact with each other and elevating the temperature of the members in a reactive atmosphere of selected gases and at controlled partial pressures for a sufficient time to produce a metal-gas eutectic composition on the surface of at least one of the metallic members. This eutectic composition or melt forms at a temperature below the melting point of one of the metallic members and wets both metallic members so that upon cooling, a tenacious bond is formed between the metallic members. By way of example, useful metallic materials include copper, nickel, cobalt, chromium, iron, silver, aluminum, alloys thereof, and stainless steel. Useful reactive gases include oxygen-bearing gases, phosphorus-bearing gases and sulfur-bearing gases, for example. In general, the amount of reactive gas necessary to produce tenacious bonds is dependent, in part, upon the thickness of the metallic members and the times and temperatures required to form the eutectic melt.

Other objects and advantages of our invention will become more apparent to those skilled in the art from the following detailed description taken in connection with the accompanying drawings in which:

FIG. 1 illustrates a typical bond between two metallic members formed in accord with our invention;

FIG. 2 is a flow diagram illustrating the process steps for forming tenacious metal-to-metal bonds in accord with our invention; and

FIG. 3 schematically illustrates a horizontal furnace useful in practicing our invention.

FIG. 1 illustrates, by way of example, a typical bond 11 between metallic members 12 and 13. The bond 11 comprises a eutectic composition formed with at least one of the metallic members and a reactive gas in accord with the novel aspects of our invention.

As used herein, the term metallic member or material is intended to include such materials as copper, nickel, iron, cobalt, chromium, silver, aluminum, alloys of the aforementioned elemental materials, and stainless steel. As will become more apparent from the following description, still other metallic materials, such as beryllium-copper, for example, may also be advantageously employed, if desired.

The term eutectic or metal-gas eutectic composition as used herein means a mixture of atoms of the metallic member and the reactive gas or compound formed between the metal and the reactive gas; but does not include eutectics formed by the reaction or mixing of two metals rather than a reaction between a metal and a component of a gas. For example, where the metallic member is copper and the reactive gas is oxygen, the metal-gas eutectic is a mixture of copper and copper oxide. Where the metal is nickel and the reactive gas is phosphorus, the eutectic is a mixture of nickel and nickel phosphide. Still further, where the metallic member is cobalt and the reactive gas is a sulfur-bearing gas, the eutectic is formed between cobalt and cobalt sulfide.

The novel process for making tenacious bonds between metallic members 12 and 13 is illustrated in the flow chart of FIG. 2. More specifically, FIG. 2 illustrates the practice of our invention by placing two metallic members in contact with each other, such as one member overlying another. These members are then placed in a suitable furnace, such as is described below, which includes a reactive atmosphere such that upon heating of the metallic members, a metal-gas eutectic composition forms. The temperature at which the desired eutectic composition forms and the partial pressure of the reactive gas necessary to form the desired eutectic composition depend upon the selected metallic members and the reactive gas. In general, however, the partial pressure of the reactive gas must exceed the equilibrium partial pressure of the reactive gas in the metal at or above the eutectic temperature. For example, when bonding copper members together, a reactive atmosphere including oxygen, for example, requires a partial pressure of oxygen in excess of 1.5×10^{-6} atmospheres at the eutectic temperature of $1,065^{\circ}\text{C}$. Other metallic materials and other reactive gases require different partial pressures and different temperatures to form the desired eutectic.

Table 1 is a representative listing of typical eutectic compositions which are useful in practicing our invention. These eutectics are formed by reacting the metallic members to be bonded with a reactive gas controllably introduced into an oven or furnace.

TABLE I

Metal-Gas	Eutectic	Per Cent by Weight of Reactive Gas
-----------	----------	------------------------------------

Eutectic	Temp. °C.	at Eutectic Composition
Iron-Oxygen	1523°	0.16 O ₂
Copper-Oxygen	1065°	0.39 O ₂
Chromium-Oxygen	1800°	0.6 O ₂
Chromium-Sulfur	1550°	2.2 S
Copper-Phosphorus	714°	8.4 P
Nickel-Oxygen	1438°	0.24 O ₂
Nickel-Phosphorus	880°	11.0 P
Molybdenum-Silicon	2070°	5.5 Si
Silver-Sulfur	906°	1.8 S
Silver-Phosphorus	878°	1.0 P
Copper-Sulfur	1067°	0.77 S
Cobalt-Oxygen	1451°	0.23 O ₂
Aluminum-Silicon	577°	11.7 Si

The eutectics listed in Table I are formed by reacting the metallic members in an oxygen-bearing gas, such as oxygen, a sulfur-bearing gas, such as hydrogen sulfide, a phosphorus-bearing gas, such as phosphine, or a silicon-bearing gas, such as silane. At the eutectic temperature of the selected metallic member and the reactive gas, such as those temperatures listed in Table I, the eutectic composition becomes a liquid and wets the adjoining member so that upon cooling, the metallic members become tenaciously bonded together.

Table II illustrates, by way of example, typical metal-to-metal bonds formed in accord with our invention and the conditions under which the bonds are formed. For these conditions, the reactive gas is oxygen.

TABLE II

Metals	Thickness	Temp. °C	Time at Elevated Temperature
Cu - Cu	5 mils	1072°C	0.5 hrs.
Cu - Ni	5 mils	1072°C	1.0 hrs.
Cu-Stainless Steel	5 mils	1072°C	1.0 hrs.
Ni - Ni	10 mils	1445°C	1.0 hrs.
Fe - Fe	10 mils	1530°C	1.0 hrs.
Co - Co	15 mils	1458°C	1.0 hrs.
Cr - Cr	15 mils	1537°C	1.5 hrs.

The examples of metal-to-metal bonding illustrated in Table II are by way of example, and not by way of limitation. In general, most metals which form a metal-gas eutectic in a reactive atmosphere are useful in forming metal-to-metal bonds. The bonding can be between like metals, dissimilar metals, or even alloys. For example, where like metals are bonded together, the eutectic forms on both surfaces of the members. Where dissimilar metals are bonded together, the eutectic generally forms on at least one surface of the metal having the lower eutectic-forming temperature. For example, as in the case of copper-nickel, the eutectic forms with the copper. The eutectic then wets both metal surfaces thereby forming the desired bond. Where alloys are employed, such as the various alloys of nickel, iron, cobalt, copper, silver, chromium and aluminum are employed, the eutectic composition is believed to form with one of the elemental metals, generally the one with the lower melting point.

One factor which appears to affect the tenacity and uniformity of metal-to-metal bonds formed in accord with our invention is the relationship between the melting point of the metallic member and the eutectic temperature. Where the eutectic temperature is within approximately 30° to 50°C. of the melting point of the metallic member, for example, the metallic member tends to plastically conform to the shape of the other member and thereby produce better bonds than those eutectics which become liquids at temperatures greater than approximately 50°C. below the melting point of the metallic member. The uniformity of the bond therefore appears to be related to the "creep" of the metal which

becomes considerable only near the melting point. From Table I, for example, it can be seen that the following eutectics meet this requirement: copper-copper oxide, nickel-nickel oxide, cobalt-cobalt oxide, iron-iron oxide and copper-copper sulfide.

Having thus described some useful embodiments of our invention and the methods of forming metal-to-metal bonds, apparatus useful in practicing our invention along with more specific details of the process will now be described with reference to FIG. 3.

FIG. 3 illustrates a horizontal furnace comprising an elongated quartz tube 22, for example, having a gas inlet 23 at one end thereof and a gas outlet 24 at the other end. The quartz tube 22 also includes an opening or port 25 through which materials are placed into and removed from the furnace. Materials are placed on a holder 26 having a push rod 27 extending through one end of the furnace so that the holder and materials placed thereon may be introduced and removed from the furnace.

The furnace 21 is also provided with suitable heating elements, illustrated in FIG. 3 as electrical wires 28 which surround the quartz tube 22 in the region to be heated. The electrical wires 28 may, for example, be connected to a suitable current source, such as a 220-volt alternating current source. The electrical wires 28 may then be surrounded by suitable insulating material 29 to confine the heat generated by the electrical wires to the region within the quartz tube. Obviously those skilled in the art can appreciate that other heating means may also be employed, if desired, and that FIG. 3 is merely illustrative of one such heating means. The temperature of the furnace is detected by a suitable thermocouple 29 which extends through an opening in the quartz tube so that electrical connections can be made thereto. FIG. 3 also illustrates a metallic member 12 positioned on the holder 26 and a metallic member 13 overlying the member 12. These metallic members are introduced into the quartz tube through the opening 25 which is then sealed by suitable stopper means.

The quartz tube 22 is then purged with a reactive gas flow of approximately 4 cubic feet per hour of nitrogen and 0.02 cubic feet per hour of oxygen, for example. As used herein, reactive gas flow or atmosphere means a mixture of a gas such as argon, helium, or nitrogen, for example, with a controlled minor amount of a reactive gas, such as oxygen, or an oxygen-bearing gas, a phosphorus-containing gas such as phosphine, or a sulfur-containing gas such as hydrogen sulfide, for example. The amount of reactive gas in the total gas flow is dependent, in part, on the materials to be bonded, the thickness of the materials, and the gas flow rate, in a manner more fully described below. In general, however, the partial pressure of the reactive gas must exceed the equilibrium partial pressure of the reactive gas in the metal at or above the eutectic temperature. As pointed out above, when bonding copper members together, a reactive atmosphere including oxygen, for example, the partial pressure of oxygen must be in excess of 1.5×10^{-6} atmospheres at the eutectic temperature of 1,065°C.

After purging the quartz tube, the furnace is then brought to a temperature sufficient to form a eutectic melt at the metal-to-metal interface. For example, for a copper-nickel bond with oxygen as the reactive gas, the temperature of the furnace is brought to approximately 1,072°C. At this temperature, a copper-copper

oxide eutectic forms on the copper member and wets the copper member and the nickel member so that upon cooling, a tenacious bond is formed between the two metals.

In general, the times necessary to form this eutectic melt range between approximately 10 minutes for 1-mil-thick copper members and approximately 60 minutes for 250-mil-thick copper members, for example. For metallic members of other thicknesses and geometric configurations, the times required to form the eutectic melt vary. In general, the longer the metallic members are held at the eutectic temperature, the thicker the eutectic will be. The thickness of the eutectic also depends upon the partial pressure of the reacting gas. As pointed out previously, a partial pressure below the equilibrium partial pressure for the specific eutectic will result in no eutectic formation. Hence partial pressures in excess of this equilibrium value are required to produce the desired eutectic. If the partial pressure of the reacting gas is too high, however, all the metal reacts with the reactive gas and forms, for example, an oxide, sulfide, phosphide, etc. which prevents the formation of the eutectic melt. Thus, an intermediate reacting gas partial pressure is required so that both the eutectic melt phase and the metallic phase are present simultaneously. Tests have illustrated that extremely strong bonds are achieved when both phases are present. Accordingly, in practicing our invention the partial pressure of the reacting gas must be sufficiently great to permit the formation of a eutectic with the metal but not so great as to completely convert the metal to the oxide, sulfide, phosphide, etc. during the bonding time.

We have found that consistently good bonds are achieved between metallic members so long as the afore-mentioned conditions are met. However, no bonding occurs where the partial pressure of the reactive gas is less than the equilibrium partial pressure at the eutectic temperature and no bonding occurs where the partial pressure of the reactive gas is such that all the metallic member is converted to an oxide, phosphide, sulfide, etc.

Also, those skilled in the art can appreciate that the gas flow rate is not critical to the practice of our invention and may be varied over wide ranges without materially affecting the integrity of the bonds. However, economic considerations will generally control the acceptable gas flow rates. Further, the partial pressure of the reactive gas in the inert gas also can be varied, depending in part on the relative sizes of the materials to be bonded. The gas flow rate and the presence of reactive elements in the flow system, such as carbon susceptors, the presence of residual oxygen or water in the bonding system and the bonding time.

Table III illustrates useful ranges for partial pressures of reactive gases at which bonding occurs between selected metals in the presence of oxygen-bearing or sulfur-bearing gases. Only those eutectics which exhibit a eutectic temperature within 50° of the melting point of the metal are listed.

TABLE III

EUTECTIC COMPOUND	% REACTIVE GAS BY VOLUME
Cu - CuO	0.01-0.5
Cu - CuS	0.01-0.5
Ni - NiO	0.01-0.3
Co - CoO	0.01-0.4
Fe - FeO	0.01-0.3

It is to be understood that Table III illustrates, by way of example, selected metals and the percent of reactive gases in the total gas flow which are useful in practicing our invention. However, those skilled in the art can readily appreciate that other materials and other reactive gases and gas flows may be employed without departing from the spirit and scope of our invention. For example, useful bonds are formed with binary metallic compositions, such as copper-nickel, nickel-cobalt, copper-chromium, copper-cobalt, iron-nickel and beryllium-copper, in reactive atmospheres including oxygen-bearing gases. Also, ternary compositions of iron, nickel and cobalt also form useful bonds in a reactive atmosphere of oxygen. Additionally, useful bonds are formed with molybdenum or aluminum in a reactive atmosphere including silane. Accordingly, it is to be understood that Table III is merely a partial listing of eutectic compounds and that our invention is not limited solely to those eutectics set forth in Table III.

Those skilled in the art can readily appreciate that the formation of metal-to-metal bonds with a metal-gas eutectic provides an extremely useful capability in electrical and electronic systems. For example, metal-to-metal bonds may be used for interconnections, packaging of electronic components, formation of hermetic seals, electrical crossovers in integrated circuits, to mention only a few. These metal-to-metal bonds are formed without the use of compressive forces on the metal members and do not require the interdiffusion of metals to effect tenacious bonds. Additionally, although the metallic members are illustrated as sheets or plates, it is to be understood that other configurations may also be used in the practice of our invention. Still other changes and modifications will occur to those skilled in the art and hence, the appended claims are intended to cover all such changes and modifications as fall within the true spirit and scope of our invention.

What we claim as new and desire to secure by Letters Patent of the United States is:

1. A method of tenaciously bonding two metal members together, said method comprising:

placing one metal member in contact with another metal member, at least one of said metal members characterized by the formation of a metal-gas eutectic on at least one of its surfaces when heated in a reactive gas atmosphere;

heating said metal members in a reactive gas atmosphere to form said eutectic, said eutectic wetting the contacting surfaces of said members; and cooling said members to form a bond therebetween.

2. The method of claim 1 wherein at least one of said metal members is selected from the group consisting of copper, nickel, cobalt, iron, chromium, silver and aluminum.

3. The method of claim 1 wherein at least one of said metal members is copper and the eutectic which forms on at least one surface is copper-copper oxide.

4. The method of claim 1 wherein the reactive gas atmosphere includes a partial pressure of a reactive gas in excess of the equilibrium partial pressure of the reactive gas in at least one of the metal members at or above the eutectic temperature of said one metal member.

5. The method of claim 1 wherein at least one of said metal members is selected from the group consisting of alloys of copper-nickel, nickel-cobalt, copper-

7

chromium, copper-cobalt, iron-nickel, and beryllium-copper.

6. The method of claim 1 wherein said reactive gas atmosphere includes a gas selected from the group consisting of argon, helium, and nitrogen and between ap- 5

8

proximately 0.01 and 0.5 percent by volume of a reactive gas selected from the group consisting of an oxygen-bearing gas, a sulfur-bearing gas, a phosphorus-bearing gas and a silicon-bearing gas.

* * * * *

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



⑤2

Deutsche Kl.: 80 b, 23/10

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 319 854

⑪

Aktenzeichen: P 23 19 854.1

⑫

Anmeldetag: 19. April 1973

⑬

Offenlegungstag: 25. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 20. April 1972

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 245889

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zum direkten Verbinden von Metallen mit nichtmetallischen Substraten

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Schüler, H., Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦2

Als Erfinder benannt: Babcock, Guy Leo, North Syracuse; Bryant, Walter Merle, Liverpool; Neugebauer, Constantine Alois; Burgess, James Francis; Schenectady; N.Y. (V.St.A.)

2319854

2382-RD-5271

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
SCHENECTADY, N.Y./U.S.A.

Verfahren zum direkten Verbinden von Metallen mit nichtmetallischen Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Verfahren zum Verbinden von nichtmetallischen Teilen mit Metallteilen und nichtmetallischen Teilen mit anderen nichtmetallischen Teilen durch Erhitzen der Teile in einer reaktiven Atmosphäre zur Herstellung eines Eutektikums mit dem metallischen Teil, wobei die Teile benetzt werden und anschliessendes Abkühlen der Teile, um das Verbinden zu erreichen, sowie die mit diesen Verfahren erhältlichen verbesserten Bindungen.

Es sind verschiedene Verfahren zum Verbinden nichtmetallischer Teile miteinander oder mit metallischen Teilen verwendet worden, um zu versuchen, beide Teile in zufriedenstellender Weise zu

309843/0975

benetzen. Ein solches Verfahren verwendet eine Mischung aus Titanhydrid und einem Lötmetall, wie Kupfer, Silber oder Gold, das auf das Teil aufgebracht wird, das metallisiert oder verbunden werden soll und danach wird das Hydrid durch Anwendung von Wärme in Gegenwart des Lötmetalles zersetzt. Bei diesem Verfahren wird das Erwärmen vorzugsweise in einer nicht-oxydierenden Atmosphäre, wie reinem trockenem Wasserstoff ausgeführt. Ein solches Verfahren ist z.B. in der US-Patentschrift 2 570 248 beschrieben.

Bei einem anderen Verfahren zum Verbinden von Metallen mit Keramiken werden Metalle mit geringer Affinität zu Sauerstoff unter hohen Drucken, z.B. 1 kg/cm^2 , auf eine Keramik aufgebracht. Verwendet man Metalle mit Affinität zu Sauerstoff, dann sind ausreichend hohe Drucke erforderlich, um den Oxydfilm zu zerstören, so dass der Metall-Keramik-Kontakt hergestellt werden kann. Ein solches Verfahren erfordert daher extrem hohe Drucke, um das Verbinden zu bewirken. Obwohl die bekannten Verfahren für viele Anwendungen brauchbare Bindungen hervorbringen können, ist es doch sehr erwünscht, eine direkte Bindung zwischen dem Kupfer und dem keramischen Substrat ohne Anwendung hoher Drucke herstellen zu können.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung metallischer Bindungen ist in der US-Patentschrift 2 857 663 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden ein legierendes Metall, wie ein Metall aus der Titangruppe IVb des Periodischen Systems der Elemente und ein legierendes Metall, wie Kupfer, Nickel, Molybdän, Platin, Kobalt, Chrom oder Eisen verwendet. Werden das legierende Metall und ein Metall aus der Titangruppe zwischen nichtmetallischen hitzebeständigen Materialien oder einem nicht-hitzebeständigen metallischen Material und einem metallischen Material angeordnet und auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine eutektische Flüssigkeit gebildet wird, dann bildet sich eine feste Bindung zwischen den benachbarten Teilen. Obwohl dieses Verfahren für viele Anwendungen zufriedenstellend arbeitet, hat jedoch der Wunsch, die Integrität der Bindung zu verbessern, die thermische Leitfähigkeit zwischen

einem metallischen Teil und einem hitzebeständigen nichtmetallischen Teil zu erhöhen, ebenso wie einen Leiter auf einem hitzebeständigen nichtmetallischen Teil zu schaffen, der einen hohen Strom führen kann, Veranlassung gegeben, nach weiteren Verfahren zum Verbinden solcher Teile zu suchen.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden nichtmetallischer Materialien miteinander und von metallischen mit nichtmetallischen Teilen ohne Verwendung dazwischenliegender Bindemittelschichten sowie die damit erhältlichen Bindungen.

Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden nichtmetallischer hitzebeständiger Materialien miteinander oder mit metallischen Teilen unter Anwendung einer einfachen Erwärmungsstufe ohne die Notwendigkeit dazwischenliegender benetzender Mittel sowie die damit herstellbaren Bindungen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine feste Bindung sowie ein Verfahren zum Herstellen einer solchen Bindung zwischen einem hitzebeständigen nichtmetallischen Material und einem Metall, das für die Bildung integrierter Schaltungen brauchbar ist, sowie zur Herstellung elektrischer Leiter auf isolierenden Teilen, die einen hohen Strom führen können und eine große Wärmeleitfähigkeit aufweisende Pfade haben, um die Wärme abzuleiten und um hermetische Dichtungen zwischen zwei nichtmetallischen hitzebeständigen Materialien herzustellen.

Kurz gesagt betrifft die vorliegende Erfindung Bindungen und Verfahren zum Verbinden nichtmetallischer Teile mit metallischen Teilen. Beispielsweise wird eine Bindung zwischen metallischen und nichtmetallischen Teilen gebildet, indem man ein metallisches Teil in Kontakt mit einem nichtmetallischen Teil, das vorzugsweise hitzebeständige Eigenschaften aufweist, bringt und die Temperaturen der Teile in einer reaktiven Atmosphäre ausgewählter

Gase bei eingestellten Partialdrucken für eine ausreichende Zeit erhöht, um eine eutektische Zusammensetzung zu schaffen, die eine eutektische Schmelze aufweist. Diese eutektische Schmelze bildet sich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des metallischen Teiles und benetzt sowohl das metallische Teil als auch das hitzebeständige nichtmetallische Teil, so dass beim Abkühlen eine bruchfeste Bindung zwischen dem metallischen und dem nichtmetallischen Teil gebildet wird. Brauchbare metallische Materialien umfassen z.B. Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen. Brauchbare reaktive Gase schließen z.B. Sauerstoff, phosphorhaltige Verbindungen und schwefelhaltige Verbindungen ein. Im allgemeinen ist die Menge des reaktiven Gases, die zur Herstellung der bruchfesten Bindungen erforderlich ist, teilweise von den Dicken des metallischen und nichtmetallischen Teiles abhängig sowie von den Zeiten und Temperaturen, die für die Bildung der eutektischen Schmelze erforderlich sind.

Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Fig. 1 eine typische Bindung zwischen nichtmetallischen und metallischen Materialien gemäss der vorliegenden Erfindung,

Fig. 2 eine Reihe schematischer Darstellungen des Verfahrens zur Herstellung einer Bindung zwischen einem Metall und einem Nichtmetall gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,

Fig. 3 ein Fliessbild, welches die Verfahrensschritte nach der Ausführungsform des Verfahrens der Fig. 2 wiedergibt,

Figuren 4 und 5 zeigen andere erfindungsgemäss hergestellte Bindungen,

Fig. 6 illustriert schematisch einen horizontalen Ofen, wie er für die Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbar ist und

Fig. 7 zeigt schematisch einen Vertikalofen, wie er für die Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbar ist.

Fig. 1 zeigt beispielsweise eine typische Bindung 11 zwischen einem nichtmetallischen hitzebeständigen Teil 12 und einem Metallteil 13. Die Bindung 11 umfasst eine eutektische Zusammensetzung, die mit dem metallischen Teil und einem reaktiven Gas gemäss den neuen Aspekten der vorliegenden Erfindung gebildet wurde.

Der Begriff "nichtmetallisches Material", wie er in der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, soll hitzebeständige Materialien, wie Aluminiumoxyd Al_2O_3 , Berylliumoxyd BeO , gesintertes Siliciumdioxid und andere brauchbare Materialien, wie Titanate und Spinelle umfassen. Aluminiumoxyd und Berylliumoxyd sind bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung besonders geeignet, da sie eine grosse thermische Leitfähigkeit aufweisen, die sie für Anwendungen in integrierten Schaltungen auf Halbleiterbasis oder in elektrischen Schaltungen für hohe Energie besonders brauchbar machen. Es können, wenn es gewünscht ist, jedoch auch andere nichtmetallische hitzebeständige Materialien verwendet werden, und die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorgenannten Materialien beschränkt.

Das Metallteil 13 kann z.B. solche Materialien, wie Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom und Silber umfassen. Auch Legierungen dieser Materialien, wie Kupfer-Nickel, Nickel-Kobalt, Kupfer-Chrom, Kupfer-Kobalt, Eisen-Nickel, Silber-Gold und ternäre Legierungen aus Eisen, Nickel und Kobalt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar. Doch können, wie der nachfolgenden Beschreibung noch entnommen werden kann, weitere metallische Materialien, wie z.B. die Legierung Beryllium-Kupfer, vorteilhaft verwendet werden, wenn dies erwünscht ist.

Das neue Verfahren zur Herstellung einer bruchfesten Bindung zwischen dem Metallteil 13 und einem Substrat 12, wie einem nichtmetallischen hitzebeständigen Material, ist schematisch in Fig. 2 und als Fließbild in Fig. 3 dargestellt. Die Fig. 2 zeigt ein

nichtmetallisches hitzebeständiges Material 12, wie Aluminiumoxyd oder Berylliumoxyd, mit einem auf dem nichtmetallischen hitzebeständigen Substrat 12 liegenden Metallteil 13. Das Substrat 12 und das Metallteil 13 werden in einem geeigneten Ofen angeordnet, welcher eine reaktive Atmosphäre enthält, die bei erhöhten Temperaturen auf den Oberflächen des Metallteiles 13 eine eutektische Zusammensetzung 11 bildet. Die Bezeichnung "eutektisch" oder "eutektische Zusammensetzung" umfasst eine Mischung von Atomen des Metallteiles und des reaktiven Gases oder der Verbindung, die sich zwischen dem Metall und dem reaktiven Gas gebildet hat. Wenn z.B. das Metallteil aus Kupfer besteht und das reaktive Gas Sauerstoff ist, dann ist das Eutektikum eine Mischung aus Kupfer und Kupferoxyd. Ist das Metall Nickel und das reaktive Gas Phosphor, dann ist das Eutektikum eine Mischung aus Nickel und Nickelphosphid. Wenn weiter das Metallteil Kobalt ist und das reaktive Gas ein schwefelhaltiges Gas, dann wird das Eutektikum aus Kobalt und Kobaltsulfid gebildet.

Die folgende Tabelle I ist eine repräsentative Zusammenfassung weiterer Eutektika, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Diese Eutektika werden gebildet durch Umsetzung des zu verbindenden Metallteiles mit einem reaktiven Gas, das gesteuert in den Ofen eingeführt wird.

Tabelle I

<u>Metall-Gas Eutektikum</u>	<u>eutektische Temperatur, °C</u>	<u>Gew.-% des reaktiven Gases bei der eutektischen Temp.</u>	
Eisen-Sauerstoff	1523°	0,16	O ₂
Kupfer-Sauerstoff	1065°	0,39	O ₂
Chrom-Sauerstoff	1800°	0,6	O ₂
Chrom-Schwefel	1550°	2,2	S
Kupfer-Phosphor	714°	8,4	P
Nickel-Sauerstoff	1438°	0,24	O ₂
Nickel-Phosphor	880°	11,0	P
Molybdän-Silicium	2070°	5,5	Si

(Forts. Tabelle I)

Metall-Gas Eutektikum	eutektische Temperatur, °C	Gew.-% des reaktiven Gases bei der eutektischen Temperatur	
Silber-Schwefel	906°	1,8	S
Silber-Phosphor	878°	1,0	P
Kupfer-Schwefel	1067°	0,77	S
Kobalt-Sauerstoff	1451°	0,23	O ₂
Aluminium-Silicium	577°	11,7	Si

Nach der vorliegenden Erfindung werden feste Bindungen durch Erhöhen der Temperatur des metallischen und nichtmetallischen Teiles hergestellt, bis sich die eutektische Zusammensetzung bildet. Diese eutektische Zusammensetzung benetzt die benachbarten metallischen und nichtmetallischen Teile, so dass nach dem Abkühlen das metallische und nichtmetallische Teil fest miteinander verbunden werden. Werden als Metallteile Legierungen verwendet, dann, so wird angenommen, bildet sich die eutektische Zusammensetzung mit einem der Metallelemente, im allgemeinen mit dem des geringeren Schmelzpunktes.

Ein Faktor, der die Festigkeit und Gleichmässigkeit der Bindung zu beeinflussen scheint, ist die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt des Metallteiles und der eutektischen Temperatur. Liegt die eutektische Temperatur z.B. innerhalb von ungefähr 30 bis 50 °C vom Schmelzpunkt des Metallteiles, dann neigt das Metallteil dazu, sich plastisch an die Gestalt des Substrateiles anzupassen und auf diese Weise bessere Bindungen zu bilden als jene Eutektika, die bei Temperaturen Flüssigkeiten werden, die mehr als ungefähr 50 °C unterhalb des Schmelzpunktes des Metallteiles liegen. Die Gleichmässigkeit der Bindung scheint daher mit dem sogenannten "Kriechen" des Metalles in Beziehung zu stehen, das nur in der Nähe des Schmelzpunktes beachtliche Ausmasse annimmt. Der Tabelle I kann z.B. entnommen werden, dass die folgenden eutektischen Verbindungen dieses Erfordernis erfüllen: Kupfer-Kupferoxyd, Nickel-Nickeloxyd, Kobalt-Kobaltoxyd, Eisen-Eisenoxyd und Kupfer-Kupfersulfid.

Fig. 4 zeigt eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der mit einem nichtmetallischen hitzebeständigen Material 12 zwei Metallteile 13 auf den gegenüberliegenden Oberflächen durch Bindungen 11 verbunden sind.

Fig. 5 zeigt noch eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der zwei nichtmetallische Teile 12, wie aus Aluminiumoxyd oder Berylliumoxyd z.B., durch ein Metallteil 15 miteinander verbunden sind. In dieser Ausführungsform der Erfindung bildet sich das Eutektikum in im wesentlichen der gleichen Weise wie oben beschrieben, wobei jedoch das Verbinden auf den beiden gegenüberliegenden Oberflächen des Metallteiles 15 stattfindet. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist besonders brauchbar für die Herstellung hermetischer Abdichtungen zwischen nichtmetallischen hitzebeständigen Materialien, z.B. für solche, wie sie bei der Herstellung von Vakuumröhren, wie Hochfrequenzröhren, verwendet werden.

Nach der Beschreibung einiger brauchbarer Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und des grundlegenden Verfahrens zur Herstellung von Metall-zu-Nichtmetall- und Nichtmetall-zu-Nichtmetall-Bindungen, sollen im folgenden die Apparatur zur Durchführung der vorliegenden Erfindung sowie einige spezifische Details des erfindungsgemässen Verfahrens unter Bezugnahme auf Fig. 6 näher erläutert werden. In Fig. 6 ist ein Horizontalofen dargestellt, der ein langgestrecktes Quarzrohr 22 mit einem Gaseinlass 23 an dem einen Endstück und einem Gasauslass 24 an dem anderen Endstück umfasst. Das Quarzrohr 22 weist auch eine Öffnung oder Pforte 25 auf, durch welche die Materialien in den Ofen eingeführt und aus ihm herausgenommen werden. Die Materialien werden auf einem Halter 26 angeordnet, der einen Stab 27 aufweist, welcher sich durch das eine Endstück des Ofens nach aussen erstreckt, so dass der Halter und die darauf angeordneten Materialien in den Ofen hineingeschoben und aus ihm herausgezogen werden können.

Der Ofen 21 ist auch mit geeigneten Heizelementen versehen, die in Fig. 6 als elektrisch leitende Heizdrähte 28 dargestellt sind,

welche das Quarzrohr in dem zu erhitzenden Bereich umgeben. Die Heizdrähte 28 können z.B. mit einer geeigneten Stromquelle verbunden sein, wie einer 220 V-Wechselstromquelle. Die Drähte 28 können dann von einem geeigneten Isolationsmaterial 29 umgeben werden, um die von den Drähten erzeugte Wärme in dem Bereich innerhalb des Quarzrohres zu halten. Der Fachmann kann selbstverständlich ohne weiteres auch andere Heizvorrichtungen verwenden, wenn dies gewünscht ist, und die Fig. 6 stellt lediglich eine Ausführungsform einer solchen Heizvorrichtung dar. Die Temperatur des Ofens wird durch ein geeignetes Thermoelement 29a gemessen, welches sich durch eine Öffnung im Quarzrohr erstreckt, so dass die erforderlichen elektrischen Zuleitungen angebracht werden können.

In Fig. 6 ist auch ein Substrat 12, wie ein nichtmetallisches hitzebeständiges Material, dargestellt, das auf dem Halter 26 liegt und auf dem Substrat 12 befindet sich ein metallisches Material 13. Diese Materialien werden durch die Öffnung 25 in das Quarzrohr eingeführt und die Öffnung wird dann durch einen geeigneten Verschluss abgedichtet.

Das Quarzrohr 22 wird dann mit einem Strom eines reaktiven Gases gespült, der eine Geschwindigkeit von z.B. etwa $0,11 \text{ m}^3/\text{Std.}$ (entsprechend 4 US-Kubikfuss/Stunde) aufweist. Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Strömung oder Atmosphäre eines reaktiven Gases besteht aus einer Mischung eines inerten Gases, wie Argon, Helium oder Stickstoff, mit einer bestimmten geringeren Menge eines reaktiven Gases, wie Sauerstoff, eines phosphorhaltigen Gases, wie Phosphin oder eines schwefelhaltigen Gases, wie Schwefelwasserstoff. Die Menge des reaktiven Gases in der Gesamtgasströmung hängt in einer noch näher zu beschreibenden Weise u.a. von den zu verbindenden Materialien und deren Dicke ab. Im allgemeinen muss der Partialdruck des reaktiven Gases jedoch den Gleichgewichtspartialdruck des reaktiven Gases in dem Metall bei oder oberhalb der eutektischen Temperatur übersteigen. Werden z.B. Kupferteile mit hitzebeständigen Teilen in einer

reaktiven Atmosphäre verbunden, die Sauerstoff enthält, dann muss der Partialdruck des Sauerstoffes oberhalb von $1,5 \times 10^{-6}$ atm bei der eutektischen Temperatur von 1065°C liegen.

Nach dem Spülen des Quarzrohres wird der Ofen auf eine Temperatur gebracht, die ausreicht, eine eutektische Flüssigkeit oder Schmelze an der Berührungsfläche von Metall und Substrat zu bilden. Für eine Verbindung von Kupfer mit Aluminium^{oxyd} unter Verwendung von Sauerstoff als reaktivem Gas wird die Temperatur z.B. auf eine solche im Bereich von ungefähr 1065 bis 1075°C eingestellt. Innerhalb dieses Temperaturbereiches bildet sich das Kupfer-Kupferoxyd-Eutektikum auf dem Kupferteil 13. Diese eutektische Schmelze benetzt dann das Kupfer und das Aluminiumoxyd und bildet eine feste Bindung zwischen beiden.

Im allgemeinen liegen die für die Bildung dieser eutektischen Schmelze erforderlichen Zeiten im Bereich von ungefähr 10 Minuten für etwa 0,025 mm (entsprechend 1/1000 Zoll) dicke Kupferteile und etwa 60 Minuten für etwa 6,4 mm (entsprechend 1/4 Zoll) dicke Kupferteile. Eine detailliertere Beziehung zwischen der Kupferdicke und der Zeit bei der erhöhten Temperatur im Bereich von 1065 bis 1075°C kann der folgenden Tabelle II für eine sauerstoffhaltige reaktive Atmosphäre entnommen werden.

TABELLE II

Kupferdicke in mm (Tausendstel Zoll)	Substrat und dessen Dicke in mm (Tausendstel Zoll)	Zeit bei der erhöhten Temperatur, Minuten
0,025 (1)	0,64 (25) 96 % Aluminiumoxyd	10
0,05 (2)	0,64 (25) 96 % Aluminiumoxyd	15
0,125 (5)	0,64 (25) 99 % Aluminiumoxyd	15
0,125 (5)	0,64 (25) 99 % Berylliumoxyd	15
0,25 (10)	0,64 (25) 96 % Aluminiumoxyd	30
0,5 (20)	0,64 (25) 96 % Aluminiumoxyd	45
0,125 (5)	3,75 (150) 99 % Aluminiumoxyd	30
6,4 (250)	0,64 (25) 96 % Aluminiumoxyd	60

Die Tabelle II gibt die Beziehung zwischen Kupferdicke, Dicke des nichtmetallischen hitzebeständigen Materials und Erhitzungszeit im Ofen wieder, d.h. die Zeit, welche das Material aus Metall und Nichtmetall im Ofen bleibt. Dieser Tabelle kann entnommen werden, dass die Erhitzungszeit mit der Metalledicke ansteigt, obwohl eine lineare Beziehung zwischen beiden nicht ersichtlich ist.

Die Verbindung von Metallen mit nichtmetallischen hitzebeständigen Materialien kann nach der vorliegenden Erfindung z.B. auch dadurch erreicht werden, dass man einen Vertikalofen verwendet, wie er in Fig. 7 dargestellt ist. Dieser Ofen nach Fig. 7 ist ein Vertikalofen 31, der z.B. ein vertikal angeordnetes Quarzrohr 32 enthält, in welchem eine Kohlenstoffauflage 33 auf einem

Unterteil 34 aus gesintertem Siliciumdioxid angeordnet ist. Das Quarzrohr 32 ist mit R.F.-Heizwindungen 35 umgeben, die von einem äusseren nicht dargestellten R.F.-Generator gespeist werden.

Fig. 7 zeigt auch ein Substrat 36, wie ein nichtmetallisches hitzbeständiges Material auf der Auflage 33 und ein Metallteil 37 auf dem nichtmetallischen Teil. Inerte und oxydierende Gase werden durch die Einlässe 38 bzw. 39 eingeführt. Das kombinierte Gas strömt durch die Leitung 40 auf das metallische und nichtmetallische Teil und wird durch den Auslass 41 wieder herausgeleitet. Strömungsmessgeräte 42 und 43 zeigen bei jedem Einlass die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in dem Ofen an und steuern diese Geschwindigkeit.

Der Betrieb des Vertikalofens wird nachfolgend beispielsweise im Hinblick auf die Herstellung einer Verbindung zwischen einem etwa 0,125 mm (entsprechend 5/1000 Zoll) dicken Kupferteil und einem ungefähr 1,75 mm (entsprechend 70/1000 Zoll) dicken Berylliumoxydteil beschrieben. Die Strömungsmessgeräte 42 und 43 sind so eingestellt, dass reines Argon durch den Einlass 38 und Argon mit einem Gehalt von 2 % Sauerstoff durch den Einlass 39 eingeführt wird. Das Quarzrohr wird dann für etwa 10 Minuten mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 56 l/Std. (entsprechend 2 US-Kubikfuss/Stunde) Argon und ungefähr 28 l/Std. (entsprechend 1 US-Kubikfuss/Stunde) argonhaltigem Sauerstoffgas gespült, wobei die kombinierten Gase einen Gesamtsauerstoffgehalt von ungefähr 0,04 Mol-% aufweisen.

Während der Spüldauer wird die Temperatur der Auflage 33, des Berylliumoxyds und des Kupferteils bei Raumtemperatur gehalten. Nach dem Spülen wird R.F.-Energie angewendet, bis die Temperatur des Kupferteiles oberhalb von 1065°C, aber unterhalb von 1083°C liegt. Üblicherweise werden zur Erreichung dieser Temperatur 2 bis 5 Minuten benötigt, wobei eine Überwachung z.B. optisch geschehen kann. Die optische Überwachung der Temperatur ist an sich bekannt und in dem Maße, wie das

Kupferteil von Zimmertemperatur aufgeheizt wird, erscheint eine rotbraune Oxydationsfarbe auf der Oberfläche des Cu -Teiles, die typisch für Kupferoxyd ist. Oberhalb von 600°C emittiert die Kupferoberfläche stark Licht. Bei einer Temperatur von 1065°C wird eine Flüssigkeitsschicht um das Kupferteil herum beobachtet. Diese flüssige Schicht benetzt sowohl das Berylliumoxydteil als auch das Kupferteil, wie einer deutlichen Farbänderung zu entnehmen ist. Das Benetzen findet zuerst an den äusseren Kanten des Kupferteiles statt, an denen eine schwarze Farbe erscheint, die sich dann in Richtung auf das Zentrum des Kupfers bewegt, bis das ganze Kupferteil dem Auge schwarz erscheint. Unter diesen Bedingungen behält das Kupferteil seine strukturelle Integrität und zerfällt nicht in einzelne Flüssigkeitstropfen. Ist der Benetzungsprozess über die gesamte Oberfläche vollständig, dann wird die R.F.-Energie abgeschaltet, und man lässt die Teile sich abkühlen. Nach dem Herausnehmen des Kupfers und Berylliumoxyds ist das Kupfer mit dem Berylliumoxyd fest verbunden, und es sind Bindungsfestigkeiten oberhalb von etwa 1400 kg/cm^2 (entsprechend mehr als 20 000 US-Pfund/Quadratzoll) beobachtet worden.

Die Gestalt des verbundenen Kupferteiles ist im wesentlichen die gleiche wie die des ursprünglich nichtverbundenen Kupfers. Es gibt jedoch einige Anzeichen der Oxydation und Ausfällung von Kupferoxyd in dem verbundenen Teil. Es ist auch etwas Rekristallisation der Kornstruktur innerhalb des Kupferteiles wahrnehmbar.

Ohne die vorliegende Erfindung auf eine spezielle Theorie der Wirkungsweise begrenzen zu wollen, wird doch angenommen, dass sich die erfindungsgemäss hergestellten festen Bindungen auf Grund der Umsetzung des Metalles mit dem reaktiven Gas während des Erhitzens vor der Bildung der eutektischen Schmelze bilden. Während dieser Zeit löst sich eine geringe Menge des reaktiven Gases in dem Metall, das meiste reagiert jedoch damit unter Bildung einer eutektischen Schmelze auf den Oberflächen. Bei der

eutektischen Temperatur, z.B. für Kupfer-Kupferoxyd, von 1065°C bildet sich eine flüssige Phase von oder benachbart der eutektischen Zusammensetzung, die eine Haut um das Metall bildet. Die Dicke dieser geschmolzenen Haut hängt vom Partialdruck des reaktiven Gases und der Dauer bei der erhöhten Temperatur ab. Für Kupfer-Sauerstoff-Systeme z.B. mit einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als $1,5 \times 10^{-6}$ atm (dem Gleichgewichtspartialdruck über Cu_2O bei 1065°C) bildet sich das Kupfer-Sauerstoff-Eutektikum nicht. Es werden daher Partialdrucke oberhalb dieses Wertes benötigt, um das gewünschte Eutektikum zu bilden.

Unter den Bedingungen, welche die Bildung des Eutektikums gestatten, scheint das Eutektikum das Metall und das nichtmetallische hitzebeständige Material in einer solchen Weise zu benetzen, dass sich nach dem Abkühlen eine feste Bindung zwischen den beiden Materialien bildet. Es ist auch eine feste Bindung bei Verwendung von reinem Kupfer bei seinem Schmelzpunkt von 1083°C in Abwesenheit eines reagierenden Gases (und sogar in einer reduzierenden Atmosphäre) festgestellt worden, doch verliert das Kupferteil seine strukturelle Integrität und bildet flüssige Tropfen, welche sich mit dem nichtmetallischen hitzebeständigen Material verbinden.

Wenn der Partialdruck des reaktiven Gases zu gross ist, dann reagiert das gesamte Metall mit dem reaktiven Gas und bildet z.B. ein Oxyd, Sulfid, Phosphid usw., was die Bildung der eutektischen Schmelze verhindert. Es ist daher ein Partialdruck des reaktiven Gases erforderlich, bei dem sowohl die Phase der eutektischen Schmelze als auch die metallische Phase vorhanden sind. Versuche haben gezeigt, dass extrem feste Bindungen erhalten werden, wenn beide Phasen vorhanden sind. Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung ist daher ein Partialdruck des reaktiven Gases erforderlich, der gross genug ist, um die Bildung eines Eutektikums mit dem Metall zu gestatten, der jedoch nicht so gross ist, um während der Reaktionszeit das gesamte Metall in das Oxyd,

Sulfid, Phosphid usw. umzuwandeln.

In der Erfindung ist ferner festgestellt worden, dass durchweg gute Bindungen zwischen Metallen und nichtmetallischen Materialien, wie Kupfer und Aluminiumoxyd oder Berylliumoxyd z.B. in Gegenwart von Sauerstoff erhalten werden können, solange der Prozentgehalt des Sauerstoffes im Inertgas im Bereich zwischen ungefähr 0,03 und 0,1 Vol.-% liegt. Eine Bindung wird nicht erhalten, wenn der Prozentgehalt des Sauerstoffes weniger als ungefähr 0,01 Vol.-% beträgt, weil dann nur eine unzureichende Oxydbildung stattfindet. Es tritt auch keine Bindung auf, wenn der Prozentgehalt des Sauerstoffes mehr als 0,5 Vol.-% der Gesamtgasströmung beträgt, da dann das Metall vollständig oxydiert wird. In dem Zwischenbereich, d.h. von 0,01 bis 0,03 und von 0,1 bis 0,5 Vol.-% Sauerstoff tritt lediglich eine Randbindung ein. Um durchweg gute Bindungen zwischen Kupfer und Aluminiumoxyd oder Berylliumoxyd zu erhalten, ist also ein Arbeiten innerhalb des Bereiches von ungefähr 0,03 bis 0,1 Vol.-% Sauerstoff bevorzugt.

Die folgende Tabelle III gibt die Partialdruckbereiche der reaktiven Gase wieder, bei denen gute Bindungen für andere Metalle und Gase erhalten werden. Es sind nur solche Eutektika aufgeführt, die eine eutektische Temperatur im Bereich innerhalb von 50°C vom Schmelzpunkt des Metalles aufweisen.

TABELLE III

<u>Eutektische Ver-</u> <u>bindung</u>	<u>Vol.-% reaktives</u> <u>Gas</u>
Cu - CuO	0,01 - 0,5
Cu - CuS	0,01 - 0,5
Ni - NiO	0,01 - 0,3
Co - CoO	0,01 - 0,4
Fe - FeO	0,01 - 0,3

Diese ausgewählten Metalle, Nichtmetalle und reaktiven Gase sind lediglich beispielsweise angegeben und sollen keine Begrenzung der Erfindung darstellen. Dem Fachmann sind weitere Beispiele geeigneter Materialien und reaktiver Gase auf Grund seines Fachwissens zugänglich.

Brauchbare Bindungen werden z.B. gebildet mit der vorgenannten binären metallischen Zusammensetzung, wie Kupfer-Nickel, Nickel-Kobalt, Kupfer-Chrom, Kupfer-Kobalt, Eisen-Nickel und Beryllium-Kupfer in einer reaktiven Atmosphäre, die Sauerstoff enthält. Ternäre Zusammensetzungen aus Eisen, Nickel und Kobalt führen auch zu brauchbaren Bindungen in einer reaktiven Atmosphäre von Sauerstoff. Auch Silber-Gold-Zusammensetzungen lassen sich mit nichtmetallischen hitzebeständigen Teilen in einer reaktiven Atmosphäre, die ein schwefelhaltiges Gas enthält, wie Schwefelwasserstoff, verbinden.

Der Fachmann kann die mit einem nichtmetallischen hitzebeständigen Material verbundenen Metallteile durch fotolithographische Maskier- und Ätztechniken zu einem bestimmten Muster gestalten, nachdem die gewünschte Bindung hergestellt ist. Dieses Verfahren zur Bildung von Leitermustern wird bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen auf Halbleiterbasis bevorzugt, bei

denen die Grösse der Leiter, würde man diese schon vor dem Verbinden handhaben müssen, grosse Probleme aufwerfen würde.

Mikrowellen-Untersuchungen an elektrischen Schaltungen, die aus mit Aluminiumoxyd verbundenen Kupfermustern gebildet waren, wiesen Q' -Werte auf, die vergleichbar solchen waren, die durch Dünnschicht-techniken erhalten wurden. So wurden z.B. Q' -Werte von mehr als 450 beobachtet.

Die Gesamtgasströmungsgeschwindigkeit kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, ohne dass die Bindung dadurch wesentlich beeinflusst wird, und es sind im allgemeinen ökonomische Erwägungen, die zur Einstellung einer annehmbaren Gas-Strömungsgeschwindigkeit führen. Auch der Partialdruck des reaktiven Gases in dem Inertgas kann variiert werden in Abhängigkeit von z.B. den relativen Grössen der Materialien, die zu verbinden sind, der Gas-Strömungsgeschwindigkeit, der Anwesenheit reaktiver Elemente in dem Strömungssystem, wie Kohlenstoffauflagen im Falle eines Sauerstoffsystems, der Erhitzungsgeschwindigkeit vor dem Verbinden und der Anwesenheit von restlichem Sauerstoff oder Wasser in dem zu verbindenden System und der Zeit zum Verbinden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum direkten Verbindungen eines Metallteils mit einem aus nichtmetallischem hitzebeständigem Material bestehenden Substrat, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h die folgenden Stufen:
Inkontaktbringen eines Metallteils mit einem aus nichtmetallischem Material bestehenden Substrat,
Erhitzen des Teiles und des Substrates in einer reaktiven Atmosphäre, um ein Eutektikum mit dem Metallteil zu bilden, welches das Teil und das Substrat benetzt, und
Abkühlen des Substrates und des damit verbundenen Teiles.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Metallteil ausgewählt ist aus Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom und den Legierungen Kupfer-Nickel, Nickel-Kobalt, Kupfer-Chrom, Kupfer-Kobalt, Eisen-Nickel, Silber-Gold und Beryllium-Kupfer.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das reaktive Gas ausgewählt ist aus Sauerstoff, einem schwefelhaltigen Gas und einem phosphorhaltigen Gas.
4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Substrat ausgewählt ist aus Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, gesintertem Siliciumdioxid, Titanaten und Spinellen.
5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Metallteil eine Dicke im Bereich von etwa 0,025 mm bis 6,4 mm (1/1000 bis 1/4 Zoll) aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass in
der reaktiven Atmosphäre ein reaktives Gas mit einem Partial-
druck vorhanden ist, der grösser ist als der Gleichgewichts-
partialdruck des reaktiven Gases in dem Metall bei oder ober-
halb der eutektischen Temperatur.
7. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass ein
zweites nichtmetallisches Material in Kontakt mit dem Metall-
teil angeordnet wird, um die beiden nichtmetallischen
Materialien miteinander zu verbinden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass ein zweites Metallteil
in Kontakt mit dem nichtmetallischen Material angeordnet
wird, um Bindungen auf den gegenüberliegenden Oberflächen
des nichtmetallischen Materials zu schaffen.
9. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das
Eutektikum bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes
des Metallteiles gebildet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 bis 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass nach
dem Abkühlen aus dem Metallteil ein bestimmtes Muster her-
ausgearbeitet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass nach
dem Abkühlen ein Halbleiterelement mit dem Metallteil ver-
bunden wird.

12. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass bei
der Bildung eines Eutektikums eine Mischung aus einem im
wesentlichen inerten Gas mit einem Gehalt von ungefähr
0,01 bis 0,5 Vol.-% eines reaktiven Gases über das Metall-
teil und das nichtmetallische Teil geleitet wird.
13. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das
reaktive Gas Sauerstoff in einer Menge von etwa 0,03 bis
0,1 Vol.-% der reaktiven Atmosphäre ist.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 12 oder 13, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass das Eutektikum
Kupfer-Kupferoxyd ist, welches bei einer Temperatur von
etwa 1065°C gebildet wird.

21
Leerseite

Fig. 1.

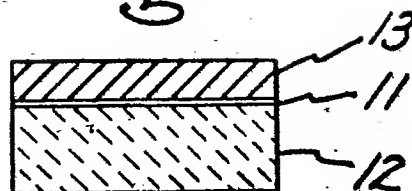


Fig. 2.

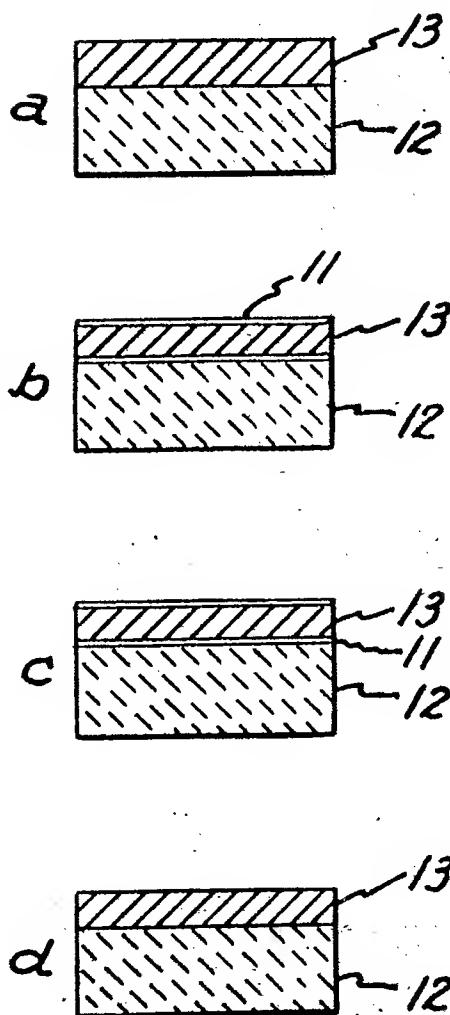


Fig. 3.

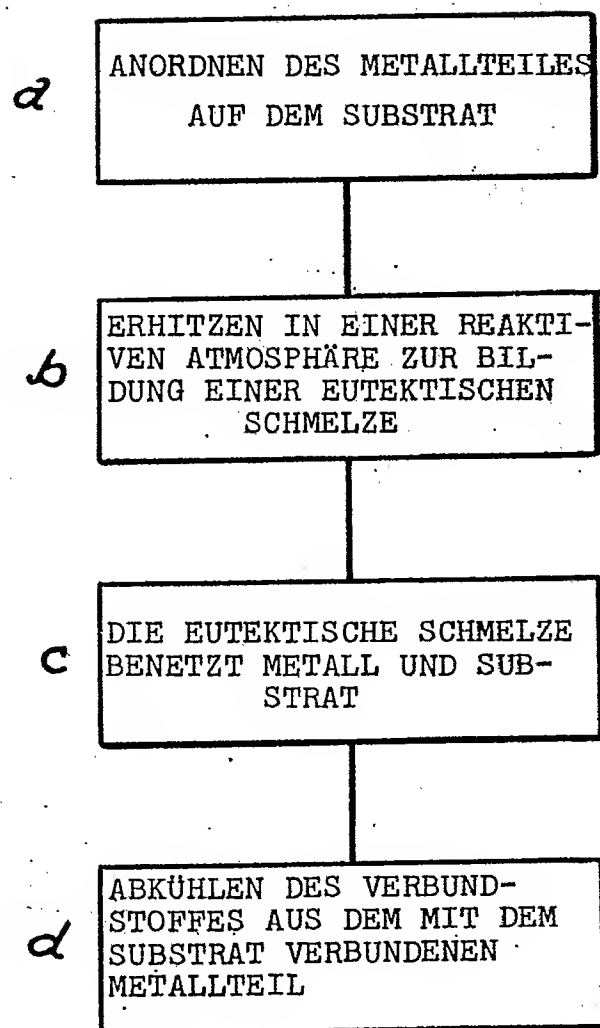


Fig. 4.

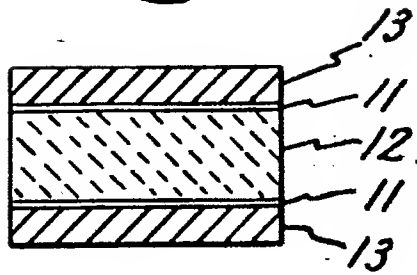


Fig. 5.

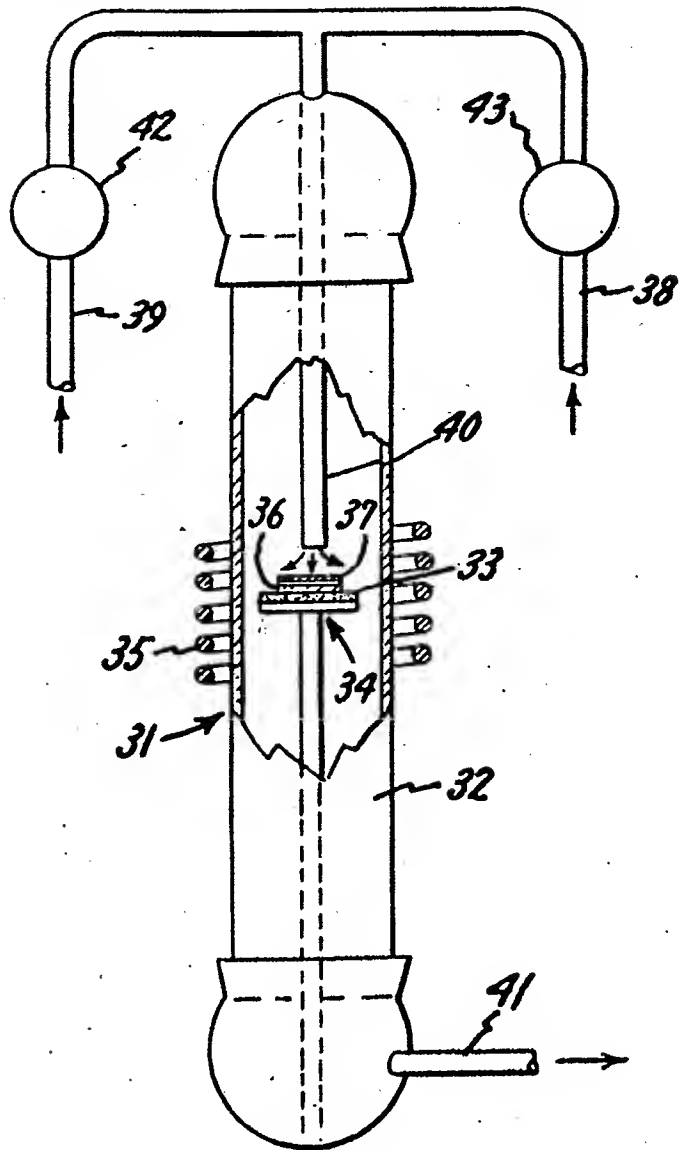
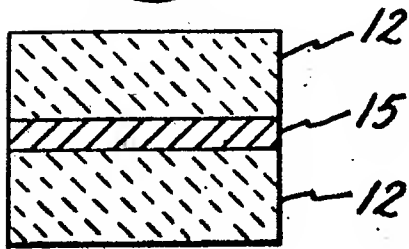


Fig. 6.

